

多孔性結晶の表面の細やかな変化を 原子間力顕微鏡でリアルタイム観察することに成功

- ・多孔性結晶の表面を原子間力顕微鏡を用いて観察
- ・多孔性結晶は予想以上に柔軟に表面の構造を変化させていることを発見
- ・多孔性結晶の表面が一層ずつ剥がれる様子を観察

京都大学高等研究院物質-細胞統合システム拠点の北川進拠点長・特別教授、および細野暢彦特定助教（研究当時、現：東京大学大学院新領域創成科学研究科講師）らの研究グループは原子間力顕微鏡という顕微鏡を利用して直接結晶の表面を観察することで、多孔性配位高分子と呼ばれる多孔性結晶の表面が外環境に存在する分子を認識して非常に柔軟に変形していることを、世界で初めて明らかにしました。この結晶表面は、ある分子を認識すると正方形の格子構造から菱形へと変形します。これまで、分子の濃度がある一定以上になると、構造を柔軟に変化させる多孔性結晶があることが知られていましたが、その表面がどのように振る舞っているのかは全くの謎とされてきました。しかし本研究により、多孔性結晶の表面は実は結晶全体を変形させるよりも低濃度で起こっていることがわかりました。すなわち、結晶内部よりも結晶表面はより敏感に応答しているということを実証しました。

今回発見した現象を利用すれば、微量な物質を検知する高感度センサーや、ナノレベルで物質を選り分ける分離膜など、幅広いナノテクノロジーへの応用につながります。本成果は英国の学術誌 Nature Chemistry 電子版に 12 月 3 日（英国ロンドン時間）に掲載されました。

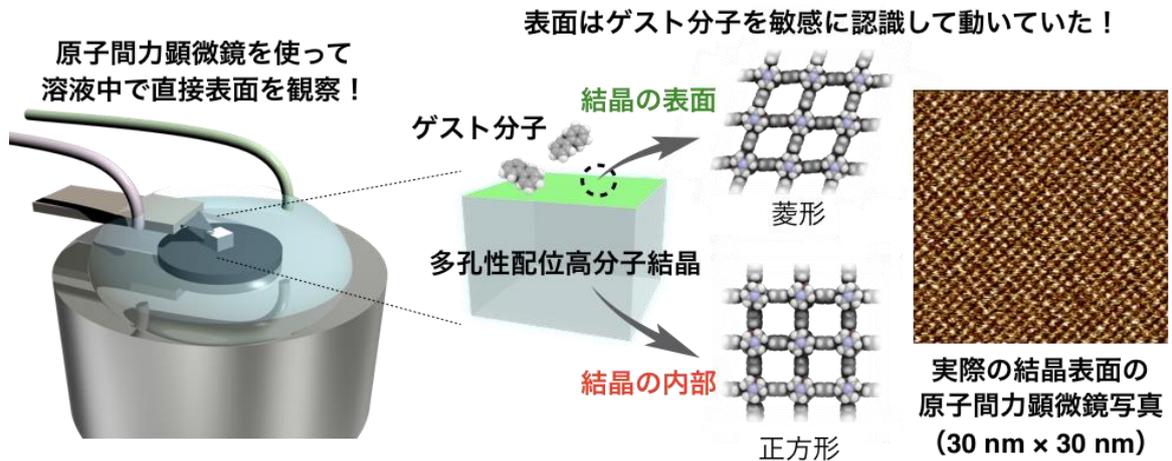
1. 背景

研究グループはこれまで多孔性配位高分子（Porous Coordination Polymer: PCP または Metal-Organic Framework: MOF）と呼ばれる多孔性結晶^{*1}について研究してきました。PCP は、有機分子と金属原子をパーツとした繰り返し構造をもつ結晶性の物質です。中には無数の小さい穴が規則正しく整然と並んでおり、そこに気体分子などの小さなゲスト分子を取り込み、その結晶構造が変形することが知られていました。これまでの研究では、X 線結晶構造解析という手法を用いて調べられてきましたが、この手法の原理上、結晶の変形過程をリアルタイムで観察することはできませんでした。そのため、この多孔性結晶の変形メカニズムには謎が多く残されていました。そこで、原子間力顕微鏡^{*2}という別の観察手段を用いて結晶表面をリアルタイムで直接見るという方法で、その観測に挑みました。

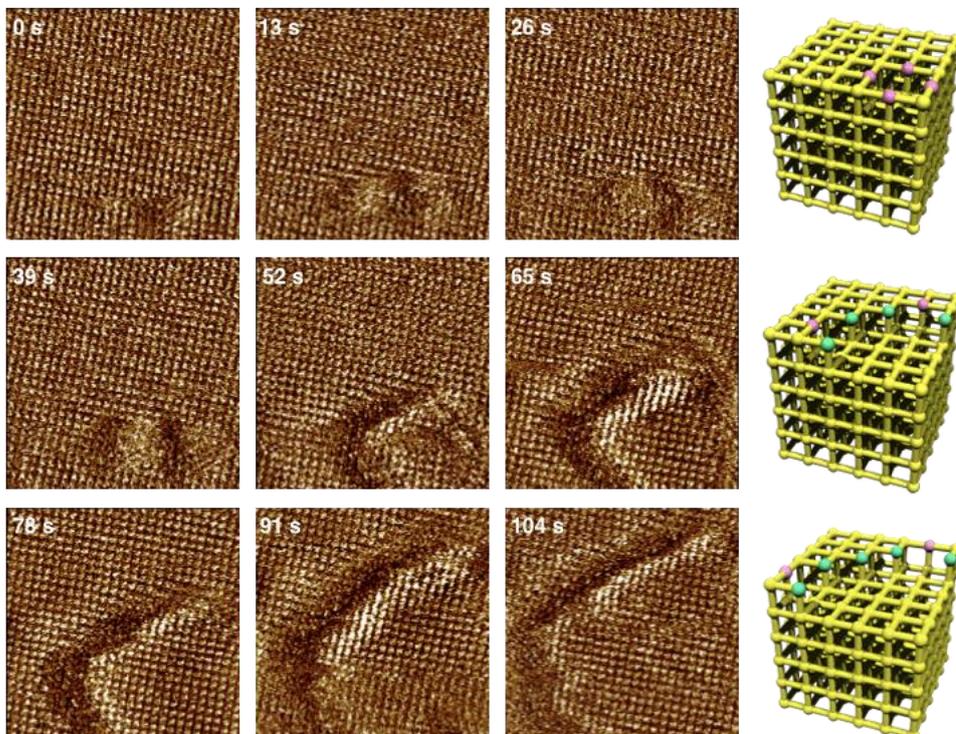
2. 研究内容と成果

研究グループは、高速原子間力顕微鏡を利用し、溶液中 28°C の条件で、およそ 1nm の細孔を有する PCP の表面を原子レベル観察しました。すると、ゲスト分子であるビフェニル分子^{*3}の濃度に応じて、シャープで可変的な反応をしている様子をリアルタイムで捉えることに成功しま

した。驚くべきことに、塊の結晶状態では、変形を引き起こさないとされるビフェニル濃度においても実は表面は敏感に変形し、応答していることが明らかになりました。加えて、表面の配位平衡^{※4}を調整することで、結晶の表面が一層ずつ剥がれていく現象をリアルタイム観察（13秒毎）により捉えることができました。



多孔性配位高分子の結晶表面が一層ずつ剥がれてゆく様子



3. 今後の展開

本成果は、PCPの変形メカニズムを明らかにするだけでなく、その結晶表面の振る舞いを原子レベルで観察し明らかにしたという点で、これまでに無い知見をもたらしました。この特殊な現象を突き詰め、原理を利用すれば、例えば微量な物質を検知する高感度センサーや、ナノレベルで物質を選り分ける膜材料（分離膜）など、様々なナノテクノロジーへの応用が期待されます。

4. 用語解説

※1 多孔性配位高分子

カルボン酸やピリジンなどの有機物と銅や亜鉛などの金属イオンが相互に結合し、三次元的な格子構造を形成した結晶性の多孔性錯体。数Åから数nmの無数の細孔を有し、その細孔に様々な小分子を取り込むことができる。この機能を利用し、ガスの分離や貯蔵、細孔内部でのイオンの輸送などといった応用研究が盛んに行われている。

※2 原子間力顕微鏡

カンチレバーという微細な針（探針）を用いて物質の表面との原子間力を検出し、画像を得る顕微鏡。原子、分子レベルの小さな物質の構造を直接観察することができる。

※3 ビフェニル分子

典型的な芳香族炭化水素分子。農薬や医薬品を合成する上での主要な原料となる。

5. 研究プロジェクトについて

本成果に関わる研究は科学研究費補助金および住友財団基礎科学研究助成によるサポートで行われました。

6. 論文タイトル・著者

“Highly responsive nature of porous coordination polymer surfaces imaged by in situ atomic force microscopy”

（参考訳：原子間力顕微鏡によって明らかにされた多孔性配位高分子表面の高応答性）

著者：Nobuhiko Hosono, Aya Terashima, Shinpei Kusaka, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa

Nature Chemistry | DOI: 10.1038/s41557-018-0170-0